



①9

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 135 465**⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>: D01F 9/133

D01F 9/127

①2

## TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **93905349.2**⑧6 Fecha de presentación : **24.02.1993**⑧7 Número de publicación de la solicitud: **0 604 654**⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **06.07.1994**⑤4 Título: **Reactor para la producción de fibras cerámicas cortas a partir de gases.**③0 Prioridad: **24.02.1992 ES 9200402**⑦3 Titular/es: **CONSEJO SUPERIOR DE  
INVESTIGACIONES CIENTIFICAS  
Serrano, 117  
28006 Madrid, ES**④5 Fecha de la publicación de la mención BOPI:  
**01.11.1999**⑦2 Inventor/es: **Madronero de la Cal, Antonio**④5 Fecha de la publicación del folleto de patente:  
**01.11.1999**⑦4 Agente: **Ungría López, Javier**

**Aviso:** En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

Reactor para la producción de fibras cerámicas cortas a partir de gases.

### Campo técnico

Aparatos especialmente adaptados para la fabricación de filamentos de carbono (DQ1F).

Fabricación de fibra de carbono a partir de hidrocarburos.

### Introducción

Las fibras de carbono se utilizan como un elemento de refuerzo en la fabricación de materiales compuestos de una matriz polimérica, metálica o cerámica. El nivel de características de los materiales compuestos depende, además de otros aspectos tales como cantidad de refuerzo incorporado, orientación de la fibra etc., y de la cantidad de fibra, que determina su precio.

En consecuencia, los materiales compuestos que deben producirse con un costo moderado (para productos de no alto precio y gran volumen de mercado, como asientos, carcasas, etc) se ven limitados al empleo de solamente fibras de precio reducido, como es la fibra de vidrio.

Las fibras de altas prestaciones, como son las fibras de carburo de silicio, de aramida y de carbono, quedan circunscritas a ser utilizadas en aquellos materiales compuestos de muy alto nivel de prestaciones (industria aeroespacial y de Defensa, por ejemplo), que pueden permitirse altos costos.

Es, por tanto, de gran interés, conseguir producir fibras de altas prestaciones a un precio más asequible. En este sentido se viene investigando mucho, y sobre todo, en la fibra de carbono.

El concepto de fibra de carbono-grafito cubre un amplio muestrario de fibras cerámicas, de puro grafito desde el punto de vista químico, pero con una amplia variación en cuanto se refiere a su grado de grafitización y relación estructura-propiedades. Básicamente, son estas tres grandes familias:

- i) fibra de carbono-grafito ex-PAN, así llamada por ser fabricada a partir de hilo textil de poliacrilonitrilo (PAN) o de rayón, que se va tostando y pirolizando hasta que el polímero de partida o precursor sólo queda el esqueleto de la red de grafito fuertemente texturizado. Principalmente por el consumo de energía que su fabricación supone, su precio es prácticamente imposible de disminuir; es la fibra típica de los materiales compuestos para la aeronáutica y los vehículos espaciales,
- ii) fibra de carbono-grafito ex-PITCH, así llamada por ser fabricada a partir de la brea o alquitrán, a la que se añaden aditivos para estimular la formación de una "mesofase". En estado pastoso, a esta brea se la da forma de hilo y se la somete después a un tratamiento de pirolización como el grafito convencional. Sus características mecánicas se deben al reducido tamaño del grano del grafito procesado de esta forma. Hubo un tiempo que se pensó que esta fibra ex-Pitch iba a ser la fibra de carbono que iba a desplazar a la ex-PAN por su menor precio,

pero los únicos tipos de fibra ex-Pitch de alto nivel de prestaciones corresponden a fibras de alto módulo de Young y muy reducido alargamiento en la rotura, por lo que su mercado potencial es muy reducido,

- iii) a diferencia de las dos familias anteriores, que se encuentran disponibles en el libre mercado desde hace bastante tiempo, la fibra de carbono tipo VGCF (Vapor Growth Carbon Fibres), se encuentra todavía en etapa de laboratorio-planta piloto, y constituye la esperanza de industrias como la automovilística, que no va a poderse permitir nunca el costo de las fibras de carbono-grafito ex-PAN y ex-PITCH.

### Técnica anterior

Su proceso de producción consiste, simplemente, en una producción de negro de humo en la que se toman las especiales precauciones necesarias para que el producto tome la forma filamentosa, tal y como se viene haciendo en la fabricación de whiskers, por más que exista una amplia controversia acerca de los mecanismos físico-químicos que regulan la formación de estas fibras. El proceso consiste en utilizar unas diminutas partículas metálicas, que actuando como semillas, reciben todo el carbono proveniente de la descomposición del hidrocarburo y adoptan la forma de filamentos.

El sistema experimental para crecer estas fibras está ampliamente descrito en la bibliografía [ver G.G. Tibbetts "Vapor grown carbon fibres", Capítulo del libro: J.L. Figueiredo y col. (Editores) "Carbon fibres filaments and composites" Kluwer Academic Publishers (1990) páginas 73-94; F. Benissad, P. Gadelle, M. Coulon y L. Bonnetain "Formation de fibres de carbone a partir du methane: I. Croissance catalytique et epaississement pyrolytique" Carbon, vol 26 (1988) páginas 61 a 69; G.G. Tibbetts "From catalysis to chemical vapor deposition: graphite fibers from natural gas" Ponencia presentada en el congreso "Graphite Intercalation Compounds" organizado por la Materials Research Society. Boston (USA) Noviembre 1984; M. Endo y H. Ueno "Growth and applications of vapor-grown carbon fibres" Ponencia presentada en el congreso "Graphite Intercalation compounds" organizado por la Materials Research Society, Boston (USA) Noviembre 1984]. Se dispone de un tubo de cuarzo en cuyo interior, a temperaturas un poco por encima de los 1000°C, se colocan las semillas de un metal de transición muy finamente dividido, en una atmósfera mezcla de hidrógeno (que puede ir acompañado de CO), con un hidrocarburo gaseoso. El carbono es absorbido por las partículas metálicas y el exceso lo expulsan en forma de filamento carbonoso.

Básicamente, hay dos técnicas para producir fibra de carbono tipo VGCF, en lecho fijo, en donde las semillas están quietas y lo único que se desplaza es la mezcla de gases reactantes (las fibras se generan y crecen fijadas en el sustrato o bandeja), y en lecho fluidizado, en donde las semillas son arrastradas por los gases (al igual que el viento arrastra partículas de polvo) mien-

tras van creciendo (M. Endo, A. Katoh, T. Sugiyura y M-Shiraishi, "High resolution electromicroscopy on vapour-grown carbon fibres obtained by ultra-fine fluid catalyst" Ponencia presentada en la 18th Biennial American Conference on Carbon. Worchester 1987). Las fibras VGCF que ambas técnicas producen, son idénticas, aunque por regla general las fibras procedentes de lecho fijo tienen una longitud media algo mayor que las fibras que se producen en lecho fluidizado.

Las dos grandes dificultades, no solucionadas hasta ahora, que han impedido la fabricación a escala industrial de las fibras de carbono tipo VGCF (pese a la mucha bibliografía técnica existente, todavía no tuvo lugar la aparición en el mercado libre a escala comercial de las fibras VGCF), son:

- i) Escasa longitud
- ii) Muy escasa cantidad de fibra producida por hora de operación

El tema de la longitud de las fibras es muy limitador, desde el punto de vista de segmento de mercado de la fibra corta. Hay procesos de fabricación de materiales compuestos, de uso muy extendido, que precisan fibra corta, pero con una cierta longitud mínima. Así, por ejemplo, el proceso SMC (Sheet Moulding Compound), mediante el cual se fabrican los paragolpes de tantos automóviles, precisa de fibras cortas de 2,5 cm de longitud, aproximadamente.

En el caso de sistemas de lecho fijo, que son los capaces de producir fibras VGCF con mayor longitud, la bibliografía [F. Benissard, P. Gadelle, M. Coulon y L. Bonnetain "Formation de fibres de carbone a partir du methane. III: Influence de la nature du precurseur du catalyseur". Carbon, vol 27 (1989), páginas 585-592; G.G. Tibbets "Length of carbon fibres grown from iron catalyst particles in natural gas" Journal of Crystal Growth, vol 73 (1985) páginas 431-438] nos indica que no pueden superarse los 1,5 mm de longitud media. En el único documento donde declaran superar ampliamente esta longitud de fibra es la patente [14] (ver más abajo), donde dicen alcanzan la longitud de 75 mm, aunque no explican si esta largura se refiere a la longitud media de las fibras obtenidas en una hornada ("batch", o si (lo que es más probable), se refiere a la longitud de unas pocas fibras excepcionalmente largas aparecidas en el sustrato o bandeja.

Buscando una producción de fibras lo más rápida posible, los trabajos encaminados a buscar la producción industrial de las fibras de carbono VGCF, se suele optar por los sistemas de lecho fluidizado, que producen longitudes de fibra de solamente 500  $\mu\text{m}$  (patente [17]),  $5 \mu\text{m} < 1 < 5 \text{ mm}$ . La siguiente relación de patentes, a las que hacemos referencia por el número entre paréntesis contemplan estos procesos:

(1) JP-A-1-092425 FABRICACION DE FIBRAS DE CARBONO POR CRECIMIENTO EN FASE VAPOR

Autores: M. Endo, T. Okada, M. Ishioka, K. Nakatazo, Y. Okuyama y K. Matsubara.

Solicitante: Nippon Kokan K.K.

Fecha de Solicitud: 30 de Septiembre de 1987

Solicitud de Patente: 87/246178

(2) JP - A - 1 - 092423 FABRICACION, A BAJO COSTE, DE FIBRAS DE CARBONO POR CRECIMIENTO EN FASE VAPOR.

Autor: M. Endo, M. Ishioka, T. Okada, K. Nakatazo, Y. Okuyama y K. Matsubara.

Fecha de Solicitud: 30 de Septiembre de 1987

Solicitante: Nippon Kokan K.K.

Solicitud de Patente: 87/246174

(3) JP - A - 1 - 092420 FABRICACION, A BAJO COSTE, DE FIBRAS DE CARBONO POR CRECIMIENTO EN FASE VAPOR.

Autor: M. Endo, T. Okada, M. Ishioka, K. Nakatazo, Y. Okuyama y K. Matsubara.

Fecha de Solicitud: 30 de Septiembre de 1987

Solicitud de Patente: 87/246171

(4) JP - A - 63 - 282313 FABRICACION DE FIBRAS DE CARBONO ULTRAFINO POR CRECIMIENTO EN FASE VAPOR

Autor: M. Nakatani e Y. Komatsu

Solicitante: Asahi Chemical Industry Co. Ltd.

Fecha de Solicitud: 15 de Mayo de 1987

Solicitud de Patente: 87/116663

(5) JP - A - 62 - 282020 FABRICACION DE FIBRAS DE CARBONO ULTRAFINO POR CRECIMIENTO EN FASE VAPOR.

Autor: M. Nakatani e Y. Komatsu

Solicitante: Asahi Chemical Industry Co. Ltd.

Fecha de Solicitud: 26 de Mayo de 1986

Solicitud de Patente: 86/120789

(6) JP - A - 62 - 268819 FABRICACION DE FIBRAS DE CARBONO ULTRAFINO POR CRECIMIENTO EN FASE VAPOR

Autor: A. Furuichi e Y. Komatsu

Solicitante: Asahi Chemical Industry Co. Ltd.

Fecha de Solicitud: 15 de Mayo de 1986

Solicitud de Patente: 86/109606

(7) JP-A-61-225321 FABRICACION DE FIBRA DE CARBONO

Autor: Y. Komatsu y K. Nakamura

Solicitante: Asahi Chemical Industry Co. Ltd.

Fecha de Solicitud: 23 de Mayo de 1985

Solicitud de Patente: 85/58812

(8) JP - A - 61 - 194223 FABRICACION DE FIBRAS DE CARBONO POR CRECIMIENTO EN FASE VAPOR

Solicitante: Showa Denko, K.K.

Fecha de Solicitud: 22 de Febrero de 1985

Solicitud de Patente: 85/32817

(9) JP - A - 1 - 104834 FABRICACION DE FIBRAS DE CARBONO POR CRECIMIENTO EN FASE VAPOR

Autor: H. Ito y K. Murata

Solicitante: Mitsui Engineering and Shipbuilding Co. Ltd.

Fecha de Solicitud: 15 de Octubre de 1987

Solicitud de Patente: 87/260139

(10) JP - A - 1 - 085320 FABRICACION DE FIBRAS DE CARBONO POR CRECIMIENTO EN FASE VAPOR UTILIZANDO RADIACION LASER

Autor: K. Murata, K. Sato y M. Matsumoto

Solicitante: Mitsui Engineering and Shipbuilding Co. Ltd.

Fecha de Solicitud: 28 de Septiembre de 1987

Solicitud de Patente: 87/243292

(11) JP - A - 1 - 085321 FABRICACION DE FIBRAS DE CARBONO POR CRECIMIENTO EN FASE VAPOR UTILIZANDO RADIACION LASER

Autor: K. Murata, K. Sato y M. Matsumoto

Solicitante: Mitsui Engineering and Shipbuilding Co. Ltd.

Fecha de Solicitud: 28 de Septiembre de 1987

Solicitud de Patente: 87/243293

(12) JP - A - 61 - 055220 FABRICACION DE FIBRA DE CARBONO

Autor: M. Murakami y S. Yoshimura

Solicitante: Research & Development Corporation of Japan

Fecha de Solicitud: 24 de Agosto de 1984

(13) EP - A - 0 214 302 (& WO - A - 86 04937) FABRICACION DE FIBRAS DE CARBONO A PARTIR DE UN HIDROCARBURO GASEOSO

Autor: Y. Komatsu

Solicitante: Showa Denko S.A.

Fecha de Publicación: 28 de Agosto de 1986

(14) JP - A - 60 - 81318 APARATO PARA LA FABRICACION DE FIBRA DE CARBONO POR EL METODO DE LA DESCOMPOSICION TERMICA

Autor: K. Komaki y M. Watanable

Solicitante: Showa Denko S.A.

Fecha de Publicación: 9 de Junio de 1983.

(15) JP - A - 63 - 12720 METODO DE FABRICACION DE FIBRA DE CARBONO POR CRECIMIENTO EN FASE GASEOSA

Autor: K. Okada y col.

Solicitante: Nippon Kokan Kabushiki, Tokio

Nº Solicitud: 61-150838

Fecha de Publicación: 20 de Enero de 1988.

(16) JP - A - 63 - 92726 FABRICACION DE FIBRAS DE CARBONO ULTRAFINAS POR CRECIMIENTO EN FASE GASEOSA

Autor: S. Marimoto

Solicitante: Showa Denko, K.K.

Fecha de Solicitud: 1 de Octubre de 1986

Solicitud de Patente: 86/233758

(17) JP - A - 1 - 92421 METODO DE FABRICACION DE FIBRAS DE CARBONO POR CRECIMIENTO EN FASE GASEOSA

Autores: M. Endo, M. Ishioka, K. Nakazato, T. Okada, Y. Okuyama y K. Matsubara

Solicitante: Nippon Kokan K.K. Tokio

Nº de Patente en la Oficina de Patentes de Tokio: 01-92421

Fecha de Solicitud: 30 de Septiembre de 1987

Solicitud de Patente: 87/246172

(18) JP-A-61-34221 PREPARACION DE FIBRAS CARBONADAS MICROSCOPICAS POR UN METODO DE FASE VAPOR

Autor: K. Arakawa

Solicitante: Nikkiso Co. Ltd Tokio

(EP-A-0 136 497 y EP-A-0 158 853)

Fecha de Solicitud: 27 de Julio de 1984

(19) WO-A-85 05383 PROCESO PARA LA FABRICACION DE FIBRAS DE CARBONO DEPOSITADAS A PARTIR DE METANO

Autor: M. Coulon, N. Kandani, L. Bonnetani y J. Marie

Solicitante: Le Carbone Lorraine

Fecha de Publicación: 5 de Diciembre de 1985

(20) EP-A-0 109 165 PROCESO MEJORADO PARA CRECIMIENTO DE FIBRA DE GRAFITO

Autor: J.R. Bradley, J.M. Burkstrand y G.G. Tibbetts

Fecha de Solicitud: 4 de Octubre de 1983.

(21) US-A-4 565 684 (& EP-A-0 175 459) PROCESO DE PIROLISIS DE METANO

Autor: G.G. Tibbetts and M.G. Devour

(22) EP-A-0 132 909 TRATAMIENTO POR NITRATO FERRICO PARA NUCLEACION DEL CRECIMIENTO DE FIBRAS DE GRAFITO MEDIANTE PIROLISIS DEL METANO

Autor: G.G. Tibbetts

Solicitante: General Motors Corporation

Fecha de Solicitud: 13 de Febrero de 1985

(23) EP-A-0 222 492 ESTIMULACION MEDIANTE PULSOS DE PRESION DEL CRECIMIENTO DE FIBRAS DE GRAFITO

Autor: G.G. Tibbetts

Solicitante: General Motors Corporation

Fecha de Solicitud: 2 de Octubre de 1986.

Por otro lado, muy escasas son las opciones por el lecho fijo (patentes (12), (14) y (18)), aunque obtienen longitudes de  $100 \mu\text{m} < l < 500 \mu\text{m}$  (en la patente (12)),  $2 \text{ mm} < l < 3 \text{ mm}$  (en la patente (18)), etc.

Puede decirse, por tanto, que en líneas generales, las opciones de lecho fluidizado tienden a producir "fibra molida" (escasamente el milímetro de longitud), mientras que las posibilidades de fabricar "fibra corta" (longitud superior a 5 mm) son potencialmente conseguibles por lecho fijo, pero mejorando con futuras investigaciones la eficiencia de los equipos descritos en la bibliografía ya mencionados.

El otro tema clave, el de la velocidad de producción de las fibras VGCF durante el proceso de fabricación, es igualmente limitador. Así, por ejemplo, en la patente (13), dicen obtener 6,5 g de fibra después de 5 horas de producción en lecho fluidizado, mientras que usando lecho fijo, en la patente (14), declaran que llegan alcanzar 2,5 g en una operación de 5 h (con el comentario adicional de que los sistemas convencionales, que no identifican con precisión, la producción es de 1,8 g en el mismo tiempo).

Entendemos que a resolver ambos aspectos deben ir encaminados los esfuerzos de R + D en esta tecnología.

La invención como se reivindica se ocupa de la producción de fibras de alto rendimiento con longitud incrementada.

#### Breve descripción de la invención

Como se muestra en la figura 1, la obtención de fibras cerámicas relativamente largas por pirólisis o reducción de los gases apropiados (hidrocarburos cuando se pretende obtener fibras de carbono, mezclas hidrógeno-cloruro de silico-hidrocarburo, cuando se pretende obtener fibras de carburo de silicio, etc), se consigue haciendo pasar una mezcla gaseosa a través de un sustrato (6) (en principio una malla o tela metálica de hilo de acero) colocada frontalmente a la dirección de la corriente gaseosa y situada en un horno (4) donde el gas alcanza una temperatura

del orden de  $1000^\circ\text{C}$ . El dispositivo, esquematizado en la citada figura 1, consta de los correspondientes depósitos de gases, (1) de hidrocarburo y (2) gas o gases portadores y activadores, una cámara de mezcla y precalentamiento (3), el mencionado horno (4) a cuya salida (5) se recoge o destruyen los gases inflamables, y el sustrato o rejilla (6) a partir de cuya superficie, debidamente activada, crecen las fibras de carbono.

Partiendo del hecho de que el acero inoxidable está indicado en la bibliografía como material apto para que sobre él crezcan las fibras, en principio (y sin que ello sea limitativo) se puede utilizar éste para fabricar el sustrato, que de acuerdo con la presente invención, y como se muestra en la figura 2, puede ser

- Una malla metálica de alambre de acero inoxidable con un tamaño de abertura adecuado.

- Un disco de lámina de acero de grosor adecuado en la que son perforados agujeros dimensionados adecuadamente.

Con estos sustratos se consigue que las semillas que se forman lo hagan separadas. Para ello puede emplearse una técnica convencional consistente en que los discos, una vez limpios, desengrasados y decapados con ácido clorhídrico diluido, se siembran, aplicando unas pinceladas de una solución alcohólica de, por ejemplo, nitrato férrico  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ .

Las condiciones de funcionamiento de temperatura, composición de la mezcla y tiempo necesario, son convencionales. La temperatura de operación es, preferentemente de  $1065^\circ\text{C}$ , y la atmósfera restante un 85 % de hidrógeno con 15 % de metano; el tiempo de operación es de una hora.

El aspecto esencial de la invención es que el gas atraviese el sustrato situado frontalmente al paso del flujo, de forma que al ser el flujo (en el que deben evitarse las turbulencias) paralelo a la dirección de crecimiento de las fibras, éstas pueden alcanzar una longitud de hasta 10 ó 12 cm, con un espesor de 4 a  $15 \mu\text{m}$ .

En las puntas de las fibras, debido a un flujo exigido, se renueva el gas del entorno de su extremo activo, manteniéndolo con todo el contenido en metano, que permite la continuidad de su crecimiento.

De cara a una producción industrial, es conveniente disminuir el tamaño de abertura de la malla (o el tamaño de los orificios) hasta alcanzar el máximo de cobertura de la sección transversal al horno, dejando el suficiente espacio libre como para que pase, sin obstrucciones, la corriente de los gases reactantes que alimentarán el crecimiento de las fibras VGCF. También tendrá interés colocar el máximo número posible de bandejas-sustratos, de forma que en el espacio útil cilíndrico-tubular que constituye el reactor-horno, se produzcan simultáneamente el mayor número posible de fibras.

#### Descripción detallada de la invención

Como se ha indicado en la figura 1, el dispositivo consta de una cámara (3) de precalentamiento y homogeneización de la mezcla, que

aunque no constituye una parte esencial de la invención, desde un punto de vista práctico, es esencial con el fin de ahorrar energía y disminuir el tiempo que se tarda en alcanzar la temperatura de régimen de trabajo.

Tampoco constituye una parte esencial de la invención la geometría del horno (salvo ser tubular) ni el sistema de calentamiento. Debido a su facilidad de regulación, es aconsejable la calefacción eléctrica. El calentamiento por consumo de energía eléctrica admite dos variantes igualmente válidas, calentamiento por efecto Joule, y calentamiento por inducción. En el primer caso se tarda más tiempo en alcanzar la temperatura de trabajo, y en el segundo caso el coste de equipamiento es mayor.

La manera más sencilla de eliminación de los gases residuales, se efectúa quemándolos en una antorcha cuando, como es habitual, se trabaja a presión atmosférica; si se deseara variar esta presión, en vez de la antorcha se pondría un recipiente cerrado con un escape de presión regulada (presión superior a la atmosférica), o una bomba de vacío (presión inferior a la atmosférica). En cualquier caso conviene destacar lo siguiente:

- i) en todo lo que se refiere a dimensiones, éstas dependen fundamentalmente de la capacidad de producción prevista. El caudal de gas debe ser tal que su velocidad lineal (reduciendo su volumen a condiciones normales) esté comprendida entre 2 y 16 cm·min<sup>-1</sup>,
- ii) los substratos, que en principio pueden ser los indicados en la figura 2, pueden, en el sentido estricto de la palabra, ser indistintamente utilizados tanto en el sistema de calentamiento por efecto Joule como en el sistema de calentamiento por inducción. No obstante, este tema será tratado con más detalle posteriormente,
- iii) una mejora esencial estriba en la especialización de los soportes en substratos y "máscaras". Realmente, no hay una clara distinción entre ambos conceptos, ya que los dos sistemas pueden estar incluidos en una sola pieza como hasta ahora se ha indicado (figura 1). Se trata simplemente de que algunas geometrías, correspondientes a las que asociamos al concepto de "máscara", palabra con la que abreviadamente se indica una "máscara pasiva reguladora de flujo" consistente en una pared delgada, con perforaciones realizadas al efecto, que por su sola colocación frontal a la corriente de gases reactantes, tiende a mejorar la regularidad y laminación del flujo de gases. Estas máscaras juegan un buen papel como repartidores-uniformadores de flujo de los gases dentro del horno-reactor, teniendo en cambio muy escasa eficiencia como bandejas generadoras de fibras de carbono VGCF u otro tipo de material cerámico, aunque en lo que sigue nos vamos a ceñir a las fibras VGCF, que son las de más frecuente aplicación. En con-

secuencia, una opción muy favorable es escoger, como en el caso de la figura 4, una secuencia de bandejas "máscaras" de entrada-substratos-substrato y/o "máscara de salida", de forma que los substratos intermedios producen el máximo de fibra VGCF, pero esto es una opción ventajosa, no un requerimiento.

En este sentido, en la figura 3 se muestra lo que podríamos llamar unidad fundamental de la invención. Esta unidad puede repetirse un número determinado de veces como se observa en la figura 4. A la entrada del horno (1) es muy conveniente (pero no necesaria) la existencia de la máscara (2) que tiene como misión fundamental distribuir regularmente el gas antes de su entrada en el substrato (3) donde se forman las fibras de carbono. Dado que en una unidad no llega a agotarse el contenido de hidrocarburo de la mezcla gaseosa, esta puede pasar a la segunda unidad y de ésta a la tercera, etc. Al final de la última serie de substratos en cascada, es muy conveniente que existe una segunda máscara (7) en lugar de un substrato, para que consiga evitar que las turbulencias que pueden ocasionarse en el gas como consecuencia del estrangulamiento a la salida no afecten al régimen laminar en la última unidad.

Existe otro aspecto opcional que puede verse comparando las figuras 4 y 5. En la primera, la longitud, L, de cada unidad es la misma, mientras que en la segunda es diferente, disminuyendo en la dirección de desplazamiento del gas.

La razón es la siguiente. Cuando la mezcla de gases reactantes alcanza el substrato segundo (que denominamos S2), viene algo empobrecida por haber descargado parte de su potencial de carbono en la alimentación del crecimiento de las fibras VGCF crecidas sobre el substrato primero, S1. En consecuencia, al cabo de por ejemplo veinte minutos de operación, el substrato S1 está poblado con fibras VGCF de longitud media L, mientras que las fibras crecidas sobre S2 miden una longitud promedia menor de L. Por consiguiente, entre el extremo de las fibras crecidas sobre S2 y el subsiguiente substrato S3 queda un espacio desaprovechado. Lo lógico es, por tanto, situar a los substratos con una separación progresivamente menor.

Esto no quiere decir que no se pueda trabajar con unos substratos equidistantes. Si, por ejemplo, se han colocado a los substratos equidistantes a 6 cm, lógicamente se llegaría a una situación en la que las fibras VGCF crecidas sobre S1, por haber alcanzado los 6 cm de largo, llegan a tocar con sus extremos al substrato S2, lo que provoca la detención de su crecimiento. Si ahora se prolonga la operación, las fibras crecidas sobre S2 pasan a crecer más rápidamente, pues ahora las llega una atmósfera más rica en hidrocarburos. Una vez que las fibras crecidas sobre S2 alcanzan el substrato S3, una posterior prolongación del tiempo de operación permite a las fibras crecidas sobre S3 llegar a tocar al substrato S4, y así sucesivamente.

En otras palabras, se tiene la libertad de escoger entre fibras con un único tamaño, que corresponden a la situación de substratos equidistan-

tes, y fibras con unos cuantos tamaños escalonados, según los correspondientes valores decrecientes de L. En el primer caso, el horno puede ser tan largo como se desee, con un tiempo de operación que crece con su longitud. En el segundo caso se puede hacer mínima la duración de la operación.

#### *Descripción de los substratos*

En la presente descripción se emplea la palabra "substrato" para definir un objeto sobre el cual tiene lugar el crecimiento de la fibra. El substrato es un soporte que bien por su propia naturaleza o porque se aporten "semillas" (de la que más adelante se tratará) permite dicho crecimiento.

En la figura 2 se han mostrado diversas formas geométricas que pueden darse a los substratos, cuya periferia se ha dibujado circular suponiendo que ha de adaptarse a una carcasa cilíndrica, pero también podrían tener otra forma, por ejemplo cuadrada. En la figura 6 se muestra un tipo de substrato diferente formado por un alambre enrollado en espiral, al cual, opcionalmente, se puede arrollar a su vez una segunda espiral de hilo más fino como se muestra en la parte inferior de la figura.

Para fabricar, por ejemplo, este último, puede emplearse una amplia gama de materiales metálicos, con el solo requerimiento de que aguanten la temperatura de operación (entre 600 y 1300°C) sin deteriorarse ni perder forma (ninguno se oxida porque el horno trabaja con atmósfera reductora). Resultan especialmente indicadas las aleaciones base Co, Ni, W y ferroaleaciones, aceros refractarios e inoxidables-refractarios, pudiéndose emplear en las cantidades con que normalmente se emplean en el comercio, Vitalium<sup>(R)</sup>, Nichrome<sup>(R)</sup>, Khantal<sup>(R)</sup>, Stellite<sup>(R)</sup>, volframio de pureza comercial, etc.

Para construir los substratos en la figura 2, pueden utilizarse las aleaciones ya reseñadas para el substrato de la figura 6, o bien cualquiera de los cartones de grafito disponibles en el comercio para juntas de alta temperatura (marcas habituales Cardboard<sup>®</sup> de la firma Ashland en USA, y Papyex<sup>®</sup> fabricado en Francia por Le Corbonne Lorraine).

Para fabricar el substrato del tipo de la figura 2, también puede emplearse cualquier material cerámico de calidad, alúmina, mullita, carburo de silicio, etc. En este caso, es muy conveniente que las ranuraciones o perforaciones presenten los bordes dentados, que mejoran la fertilidad del substrato ya que estimulan la acumulación de las diminutas semillas.

Los substratos pueden utilizarse directamente, en contacto directo con la pared del horno (que en este caso actúa como carcasa), aunque es preferible utilizarlos envueltos en un elemento tubular de alambre de acero.

#### *Máscaras*

La máscara, como ya se ha definido (pared pasiva con perforaciones reguladora del flujo, situada frontalmente a la dirección de éste), constituye una pantalla perforada cuya misión es la de proporcionar una redistribución del flujo de gases para hacerlo más uniforme y regular y deben situarse, como se muestran en las figuras 3, 4 y 5, a

la entrada y salida del gas. Su utilización es muy conveniente pero no constituye una parte esencial de la invención. En la figura 7, se muestran diferentes formas de máscaras con las que se han conseguido buenos resultados, formas que, naturalmente, pueden variarse sin afectar a lo esencial de la invención.

Pueden ser fabricados indistintamente con el cartón de grafito ya mencionado o con cualquiera de los materiales metálicos o cerámicos ya reseñados para los anteriores.

#### *Preparación de semillas y mezclas para gases reactivos*

La utilización de determinadas sustancias que actúan como germen para iniciar la formación de la fibra siendo esencial para la realización de la invención, no constituye parte de la misma. Por ello, nos limitamos aquí a recoger la información divulgada a través de la bibliografía sobre el tema, alguna y reseñada, así como la que se refiere a mezclas de gases y temperaturas de operación.

i) *Preparación de las semillas* De acuerdo con las técnicas descritas, pueden emplearse como compuestos cuya reducción da lugar a semillas catalíticamente activas para esta fabricación, las siguientes familias de sustancias:

i.1) compuestos organometálicos, especialmente aconsejables para formar semillas que dan lugar a fibras muy finas (grosor  $< 4 \mu\text{m}$ ).

i.2) sales inorgánicas de los metales de transición, especialmente indicadas (sales de hierro) para formar fibras de grosor intermedio ( $3 \mu\text{m} < \phi < 7 \mu\text{m}$ ), o para formar fibras más gruesas (sales de doble unión) con un grosor de  $5 \mu\text{m} < \phi < 20 \mu\text{m}$ .

Entre los compuestos organometálicos pueden citarse ferroceno, tiofeno, metaloceno de Cr y Ni, oxalatos (de Fe, Ni, Cr y Co). Entre las sales inorgánicas podemos indicar nitratos, nitritos, sulfatos (y sulfatos amónicos) y cloruros (solos, mezclados y con adiciones como hidróxido potásico y sódico). También pueden emplearse, con menor eficiencia, las mismas sales de Zr, V, W, Mo, Mn, Pd, Tr y Pt. Los márgenes de dilución de cada uno son muy amplios y no muy significativos en su resultado; como regla general pueden decirse que se utilizan en concentrados de entre 50 % y el 80 % de concentración de saturación,

ii) *Mezclas para gases reactivos* En cuanto a la composición de atmósferas reactivas, es siempre una mezcla de gas reductor y de hidrocarburo gaseoso, estando éste en una proporción del 5 al 40 %. Como gas reductor puede usarse hidrógeno puro, que es la mejor opción desde el punto de vista funcional, ó, para abaratar costes, hidrógeno con adición de CO, gases nobles, anhídrido carbónico y SH<sub>2</sub>. Como hidrocarburos pueden emplearse prácticamente todos, alcanos, como el metano, etano, propano y butano; alquenos, como el etileno,

butadieno, etc; alquilos, como el acetileno, etc; hidrocarburos arílicos, como el benceno, tolueno, estireno, etc; hidrocarburos aromáticos de anillo condensado como el indeno, naftalina, fenantreno, etc; cicloparafinas, como el ciclopropano, ciclohexano, etc; cicloolefinas como el ciclopenteno, ciclohexeno, etc; hidrocarburos alicíclicos de anillo condensado, como esteroides, etc; compuestos alifáticos sulfurados como metil-otiol, sulfuro de metilo-etílico, metil etil sulfuro, dimetiltiocetona, etc; compuestos aromáticos sulfurados, como fenitrol, difenilsulfuro, etc; compuestos heterocíclicos sulfurados como benzotiofenona, tiofenona, etc. Un simple keroseno o bencina pueden valer perfectamente, siempre que se les vaporice adecuadamente.

La estructura y propiedades de las fibras producidas depende muy poco del hidrocarburo escogido, por lo que tal elección suele efectuarse en término de costos, grado de toxicidad y peligrosidad de manejo, tiempo de proceso, etc.

iii) *Temperaturas de operación* En cuanto a las temperaturas de operación para la producción de estas fibras de carbono tipo VGFC, y los márgenes reconocidos son de 600 a 1300°C, siendo el intervalo óptimo entre 900 y 1200°C.

#### Ejemplos

##### Ejemplo n° 1

Las dimensiones del dispositivo fundamental se dan en la figura 8.

##### Ejemplo n° 2

En la figura 9 se muestra esquemáticamente el reactor de varios compartimentos de longitud decreciente en el sentido del flujo. Las condiciones de funcionamiento son las siguientes:

\* Calentamiento por efecto Joule.

\* Máscara de entrada, que figura en la parte superior de la figura 7, realizada con cartón de grafito.

\* Máscara de salida, que figura en la parte inferior izquierda de la figura 7, realizada en chapa de acero inoxidable 18/8.

\* Cuatro substratos como los de la figura 6, realizados (tanto el alambre fino como el grueso) como Khanthal A® (Aleación Co-Si), un material muy habitual para la realización de resistencias eléctricas. Las distancias de separación se acotan en la figura.

\* Todos los substratos fueron sembrados untándolos con un pequeño pincel mojado en una solución alcohólica de nitrato de hierro al 60 % de saturación a temperatura ambiente.

\* Temperatura de operación 1065°C

\* Ciclo de operación: Se inició un proceso de precalentamiento (solamente se usaba, como parte energético, la llama de propano del precalentador) con sólo Ar (600 dm<sup>3</sup>/min.) a temperatura creciente hasta 800°C; el periodo de precalentamiento duró 15 min. Después, se encendió el control de energía eléctrica fijándose la temperatura de referencia en 1065°C, poniéndose el precalentador a 650°C y cortándose la entrada del Ar, pasando a introducir hidrógeno solamente durante

cinco minutos. A continuación, se pasó a la etapa de operación propiamente dicha, durante 20 minutos, siendo la atmósfera 88 % de H<sub>2</sub> y 12 % de CH<sub>4</sub>. Se finalizó enfriando con Ar.

\* Los resultados se dan en la TABLA I

Como puede verse, en los cuatro substratos se obtiene similar densidad de fibras, pues la cantidad de fibras obtenidas es proporcional a la longitud de las mismas. Si se hubiese prolongado más el tiempo de operación, se habría conseguido mayor longitud de fibras en los últimos substratos, con lo que la producción en gramos de fibras habría aumentado algo.

TABLA I

	Fibras crecidas sobre el substrato			
	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>
Longitud media en cm	6,1	5,0	3,0	1,5
Grosor medio en $\mu$ m	4 a 7	5 a 7	5 a 7	5 a 7
cantidad producida en g	0,089	0,058	0,041	0,014
Total .....0,191 g				

##### Ejemplo n° 3

Igual que en ejemplo previo, con el único cambio de utilizar como semilla una solución de sulfato ferroso amónico, que da lugar a fibras de mayor grosor aunque con igual estructural. Los resultados obtenidos se muestran en la TABLA II.

TABLA II

	Fibras crecidas sobre el substrato			
	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>
Long. media en cm	6,6	5,0	3,2	1,8
Grosor medio en $\mu$ m	5 a 11	5 a 11	5 a 11	5 a 11
Cant.producida en g	0,150	0,103	0,078	0,030
Total .....0,361 g				

##### Ejemplo n° 4

El presente reactor puede ser utilizado para la obtención de fibras cerámicas distintas a las de carbono. Por ejemplo, utilizando la mezcla de gases y temperaturas descritas por Motojima y Hsegawa (Journal of Crystal Growth, 87, (1988), 311-317), pueden obtenerse fibras de SiC con las longitudes y grosores descritos en los ejemplos anteriores para fibras VGCF. Las condiciones operativas para este caso concreto son:

Se utilizan sales de metales como semillas.

La temperatura de deposición se mantiene entre 1030 y 1200°C.

Se utiliza una atmósfera forma por Si<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y Ar con una relación C/Si de 2 y un mínimo de un 10 % de H<sub>2</sub> y un máximo de Ar de un 40 %.



**Descripción de las figuras****Figura 1**

*Diagrama general del dispositivo para la obtención de fibras*

- (1) Depósito de hidrocarburo
- (2) Depósito de gases portador y/o activador
- (3) Cámara de mezcla y precalentamiento
- (4) Horno
- (5) Salida donde se recoge o destruyen los gases inflamables
- (6) Rejilla o substrato a partir de cuya superficie, debidamente activada, crecen las fibras de carbono.

**Figura 2**

*Tipos Básicos de Substratos*

- (A) malla de acero inoxidable 18/8
- (B) Barras con ensanchamientos
- (C) Barras lisas
- (D) Placas perforadas

**Figura 3**

*Diagrama de la unidad básica de producción de fibra de carbono*

- (8) Carcasa
- (7) Máscara
- (6) Substrato

**Figura 4**

*Diagrama de un grupo de unidades en serie de igual dimensión*

- (8) Carcasa
- (7) Máscara
- (6) Substrato

L, longitud que marca la longitud máxima de la fibra

**Figura 5**

*Diagrama de un grupo de unidades en serie de longitud decreciente*

- (8) Carcasa
- (7) Máscara
- (6) Substrato

$L_1, L_2, L_{n-1}, L_n$  longitudes que marcan la longitud máxima de la fibra en cada unidad ( $L_1 > L_2 > \dots > L_{n-1} > L_n$ )

**Figura 6**

*Substrato en espiral*

En la parte inferior de la figura: Variante en doble espiral.

**Figura 7**

Diferentes formas de máscaras.

**Figura 8**

*Disposición del reactor estándar*

- (4) Horno eléctrico
- (5) Salida de gases donde son quemados mediante un mechero

**Figura 9**

*Montaje experimental de multicámaras de compartimentos de tamaño decreciente*

- (4) Horno eléctrico
- (5) Salida de gases donde son quemados por medio de un mechero
- (9) Tubo de cuarzo de entrada de gases precalentados
- (10) Reactor de cuarzo transparente
- (8) Carcasa de tela metálica
- (6) Substratos
- (7) Máscaras

## REIVINDICACIONES

1. Reactor para la producción de fibras de cerámica cortas a partir de gas, especialmente para la producción de fibras de carbono, que comprende:

un horno (4) que tiene una entrada y una salida para una mezcla gaseosa que contiene hidrocarburos, incluyendo dicho horno medios para definir una trayectoria de flujo para dicha mezcla gaseosa desde dicha entrada hasta dicha salida;

medios para calentar la mezcla gaseosa con el fin de descomponer dicha mezcla gaseosa;

al menos un sustrato (6) colocado en dicho horno (4);

**caracterizado** porque

al menos dicho sustrato (6) se extiende a través de la trayectoria de flujo en una dirección substancialmente perpendicular a la dirección de la trayectoria de flujo, existiendo una pluralidad de aberturas en al menos dicho sustrato (6), de manera que la mezcla gaseosa puede pasar a través de dichas aberturas.

2. Reactor de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende más de un sustrato (6), donde los sustratos (6) están colocados a la misma distancia entre sí a lo largo de la trayectoria de flujo.

3. Reactor de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende una pluralidad de sustratos (6), donde la distancia entre los sustratos posteriores disminuye a lo largo de la trayectoria de flujo en la dirección desde dicha entrada hasta dicha salida.

4. Reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde al menos una máscara de regulación de flujo (7) está situada en una posición a lo largo de dicha trayectoria de flujo.

5. Reactor de acuerdo con la reivindicación 4, donde al menos una máscara de regulación de flujo (7) está situada entre la entrada y el primer sustrato (6).

6. Reactor de acuerdo con la reivindicación 4, donde al menos una máscara de regulación de flujo (7) está situada entre el último sustrato.

7. Reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende adicionalmente una cámara de precalentamiento (3) donde la mezcla gaseosa es precalentada antes de alcanzar la entrada del horno (4).

8. Reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde los sustratos (6) están alojados en una carcasa (8) que permite una fácil inserción de los sustratos en el horno (4).

9. Reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde al menos un sustrato comprende una malla de alambre.

10. Reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde al menos un sustrato comprende un espiral de alambre.

11. Reactor de acuerdo con la reivindicación precedente, donde al menos un sustrato comprende un alambre enrollado en espiral alrededor del cual se enrolla un segundo espiral de alambre más fino.

12. Reactor de acuerdo con cualquiera de las

reivindicaciones precedentes, donde al menos un sustrato comprende un disco perforado.

13. Reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde al menos un sustrato es metálico.

14. Reactor de acuerdo con la reivindicación precedente, donde al menos un sustrato es de acero inoxidable.

15. Reactor de acuerdo con la reivindicación 12, donde al menos un sustrato es un disco perforado de un material de cerámica.

16. Reactor de acuerdo con la reivindicación 15, donde las aberturas en el disco tienen bordes uniformes con el fin de mejorar la fertilidad del sustrato.

17. Reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde al menos un sustrato es envuelto en un elemento tubular de alambre de acero.

18. Reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde los medios para definir una trayectoria de flujo incluyen una carcasa de cuarzo.

19. Reactor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo adicionalmente un mechero en la salida (5) para la mezcla gaseosa, para quemar dicha mezcla en dicha salida.

20. Método para la producción de fibras de cerámica cortas a partir de gas, especialmente para la producción de fibras de carbono, que comprenden las etapas de:

proporcionar una mezcla gaseosa a un horno y hacer que dicha mezcla gaseosa fluya a lo largo de una trayectoria de flujo en dicho horno; y

calentar la mezcla gaseosa con el fin de descomponer dicha mezcla gaseosa;

**caracterizado** porque

la mezcla gaseosa es conducida a través de aberturas en al menos un sustrato (6) colocado en dicho horno (4) y extendiéndose a través de la trayectoria de flujo en una dirección substancialmente perpendicularmente al a dirección de la trayectoria de flujo, existiendo una pluralidad de aberturas en al menos dicho sustrato, de manera que la mezcla gaseosa puede pasar a través de dichas aberturas.

21. Método de acuerdo con la reivindicación 20, que comprende adicionalmente la etapa de sembrar al menos dicho sustrato con el fin de facilitar el inicio de la formación de fibras.

---

**NOTA INFORMATIVA:** Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

---

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

---

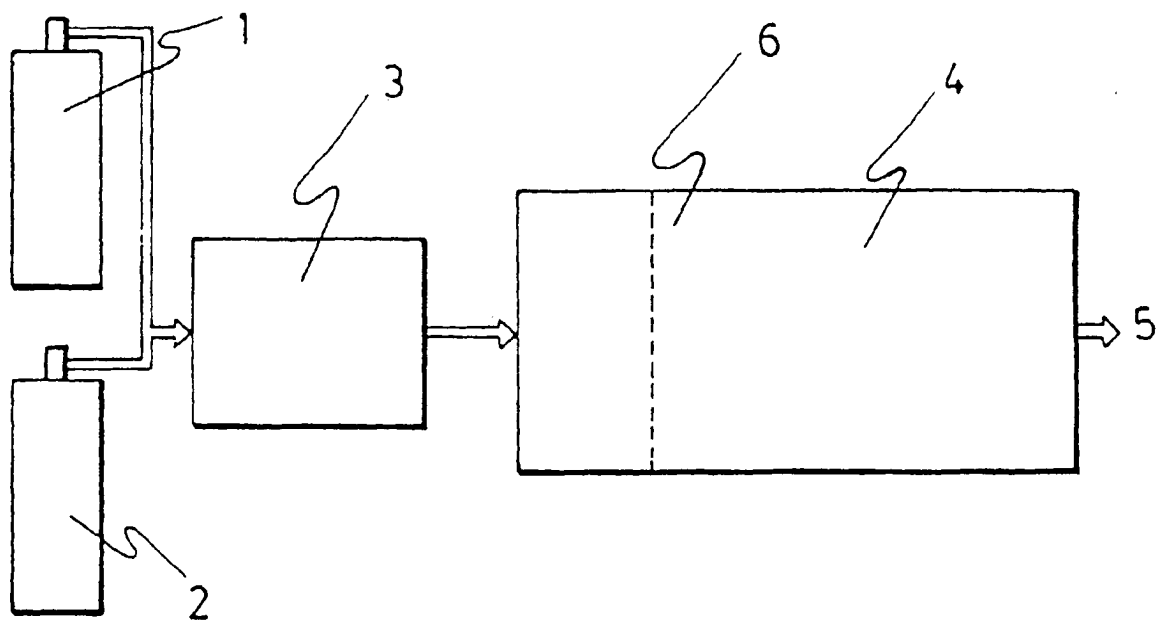
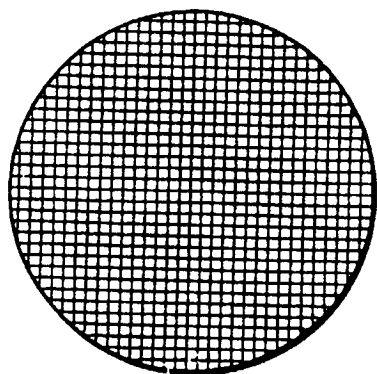
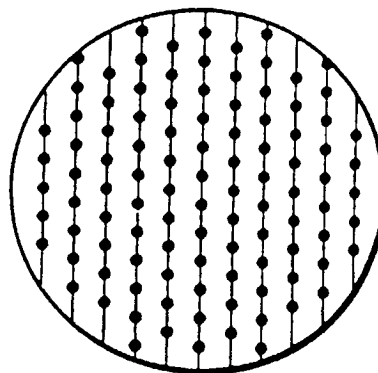


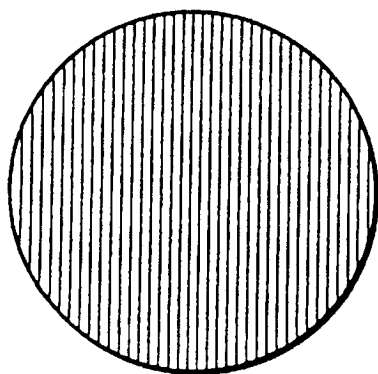
FIG.1



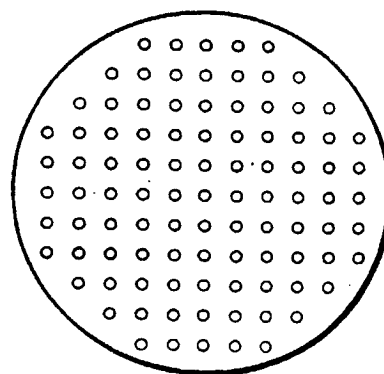
A



B



C



D

FIG. 2

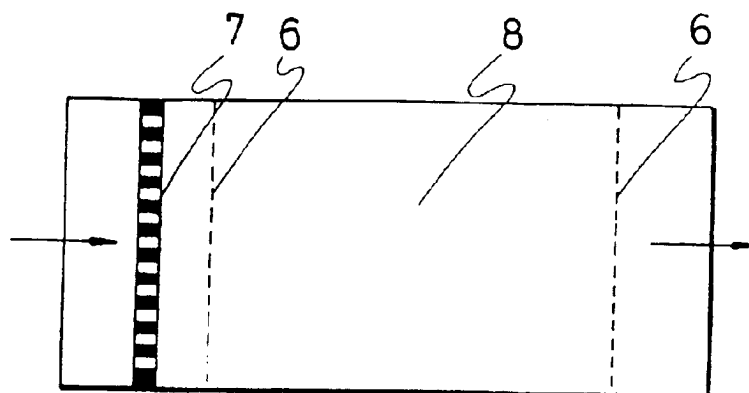


FIG. 3

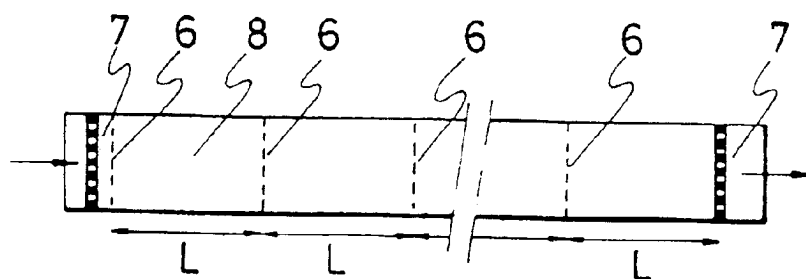


FIG. 4

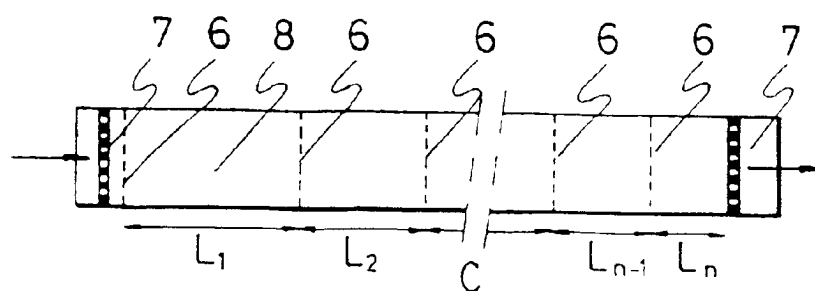


FIG. 5

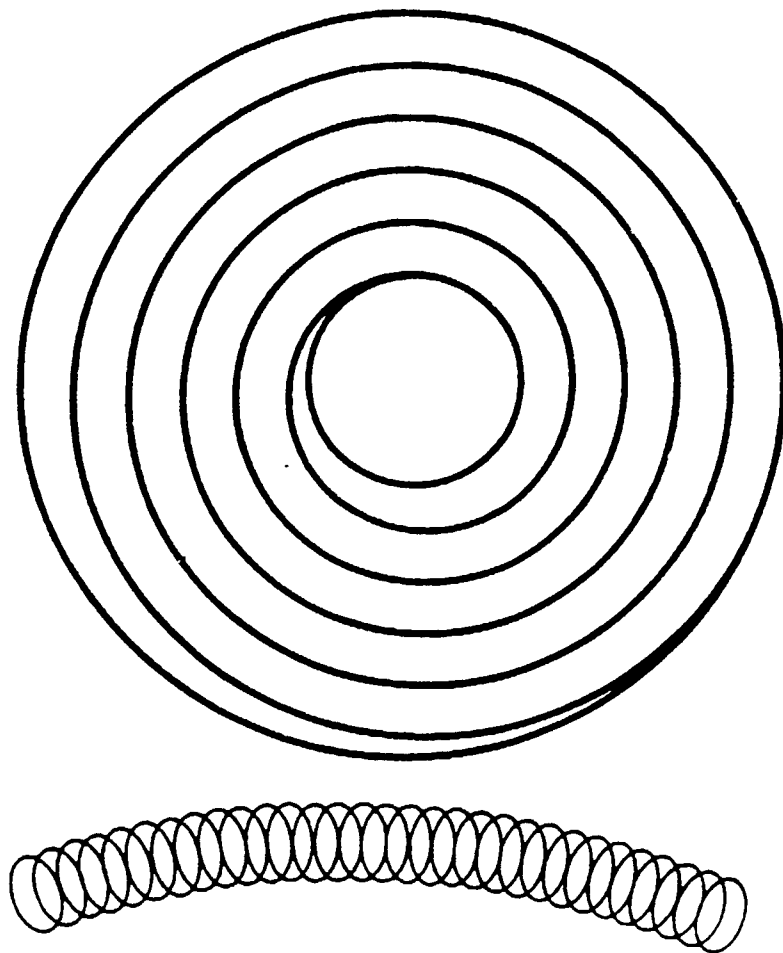


FIG. 6

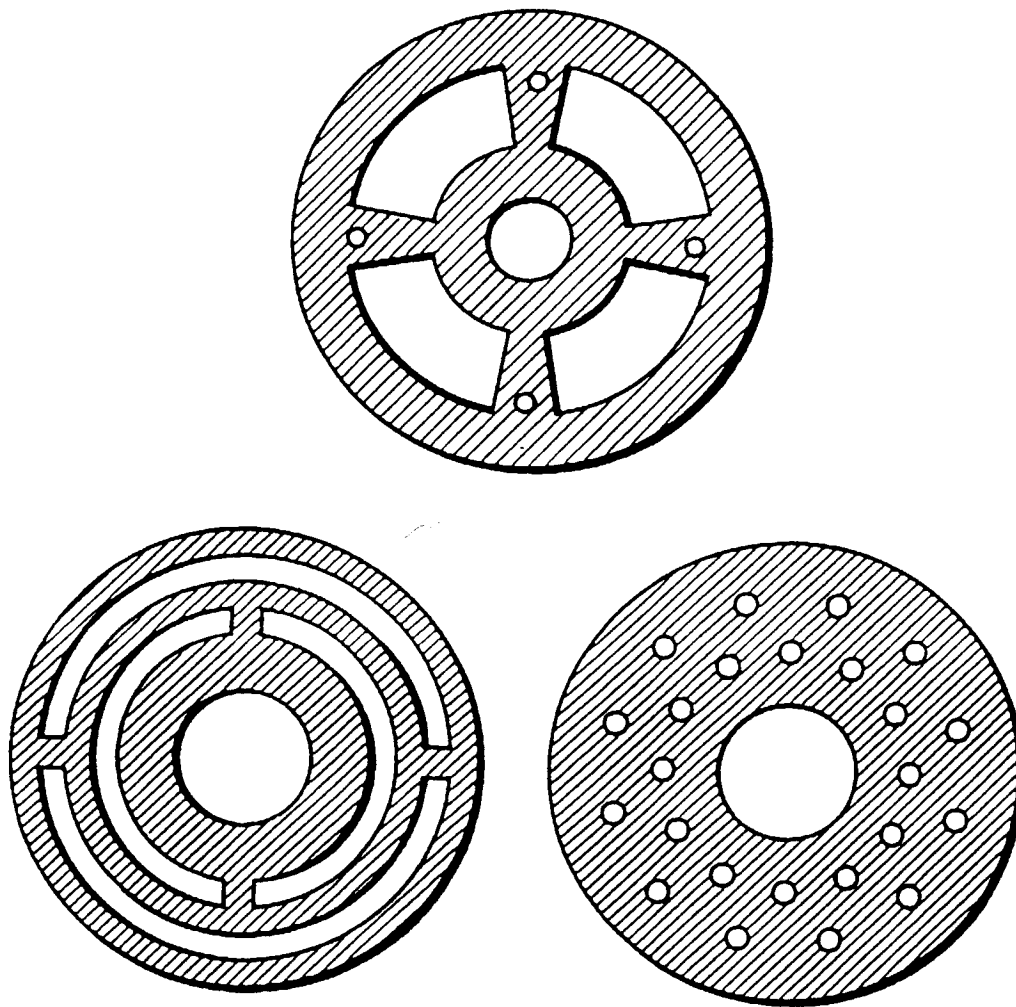


FIG.7

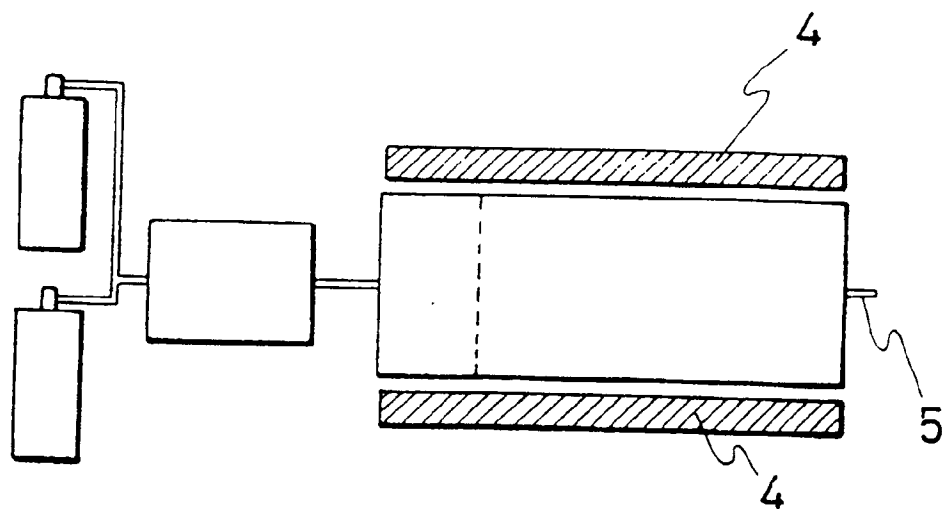


FIG. 8

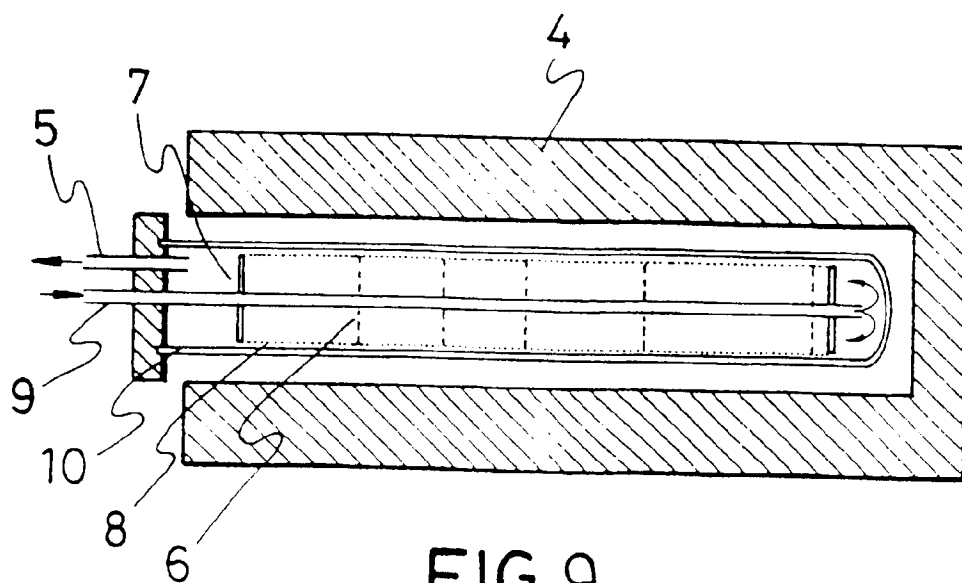


FIG. 9